

Foreign Documents Division
 Appeals Translation Request Form
 for U.S. Serial No. 10/042,1232

PTO 2003-4230
 S.T.I.C. Translations Branch

Requester's Name	ZALUKAEVA	Org. or Art Unit	1713	Office Location	CP3 8E16
Phone Number	308-8819	Fax Number	870-9048	Group Director	Mary C. Lee
Date of Request	6/30/03	Date Needed by	7/30/03		

Document Identification (Check one):

Patent - Doc. No. 64-87608
 Country/Code AA
 Pub/Date 3-30-89
 Doc. Serial No. 01087608
 Language Japanese
 Pages 50 pages

Article - Author _____
 Language _____
 Will you accept an equivalent? Yes STIC only N

Other - Language _____
 Country _____

Document Delivery Mode (Check one):
 In-house mail Copy E-mail 7-12-03
 Date 7-12-03 Call for pickup Fax back
 STIC only Date 7-12-03 STIC only Date 7-12-03 STIC only

RECEIVED
 JUL 1 2003 JUN
 TRANS. A/C S. S.
 USPTO STIC
 KET

PLEASE COMPLETE ONE FORM FOR EACH DOCUMENT AND SUPPLY A COPY OF THE ORIGINAL.

STIC USE ONLY

<u>COPY/SEARCH</u>		<u>TRANSLATION</u>	
Processor: <u>BR</u>	Date assigned: _____	Date logged in: <u>7-1-03</u>	PTO estimated words: <u>7733</u>
Date filled: _____		Number of pages: <u>34</u>	Found In-House: _____
<input type="checkbox"/> No equivalent found <input type="checkbox"/> Equivalent found Country and document no.: _____		In-house Translator _____ Assgn. _____ Retnd. _____	<u>Contract</u> Name <u>SC</u> <u>Priority</u> F <u>Sent</u> <u>7-1-03</u> <u>Retnd.</u> <u>7-12-03</u>
REMARKS _____			

PTO 03-4230

Japan Kokai

Document No. 64-87608

**POLYMERIZABLE COMPOUND WITH ACRYLOYLOXYL GROUP AND
METHACRYLOYLOXYL GROUP IN ONE MOLECULE AND CURING AGENT**

(Akuriroiruokishiru-ki to Metakuriroiruokishiru-ki o
Ichi Bunshi chu ni Yusuru Jugosei Kagobutsu oyobi Kokazai)

Norio Nakabayashi, Shigemichi Honda

Mitsuo Arakane and Takashi Yamamoto

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Washington, D. C.

July 2003

Translated by: Schreiber Translations, Inc.

Country : Japan
Document No. : 64-87608
Document Type : Kokai
Language : Japanese
Inventor(s) : Norio Nakabayashi,
Shigemichi Honda
Mitsuo Arakane
Takashi Yamamoto
Applicant : Mitsui Petrochemical
Industrial Co., Ltd.
IPC : C 08 F 20/20
A 61 K 6/00
6/08
C 07 C 69/54
C 08 F 299/00
Date of Filing : September 29, 1987
Publication Date : March 31, 1989
Foreign Language Title : Akuriroiruokishiru-ki to
Metakuriroiruokishiru-ki
o Ichi Bunshi chu ni
Yusuru Jugosei Kagobutsu
oyobi Kokazai
English Title : POLYMERIZABLE COMPOUND
with ACRYLOYLOXYL GROUP
AND METHACRYLOYLOXYL
GROUP IN ONE MOLECULE AND
CURING AGENT

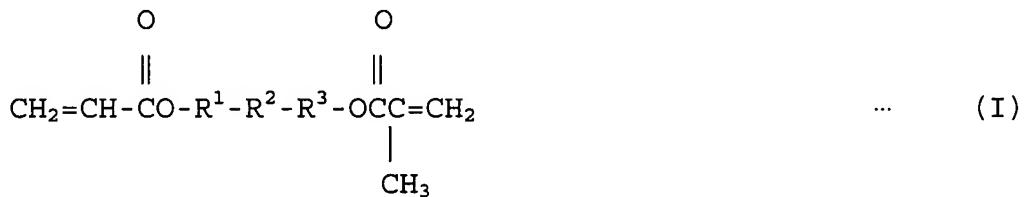
SPECIFICATION

I. Title of the Invention

Polymerizable Compound with Acryloyloxy Group and
Methacryloyloxy Group in One Molecule and Curing Agent

II. Claims

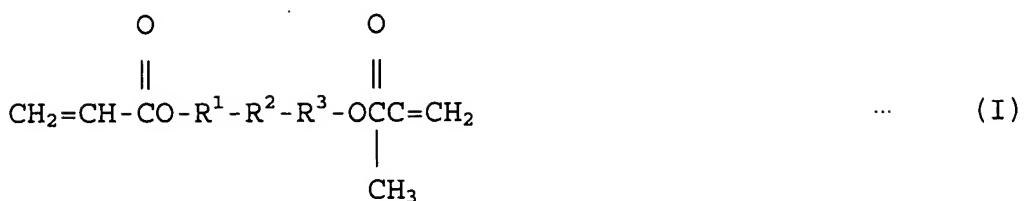
(1) A polymerizable compound with an aryloyloxy group and a metharyloyloxy group in one molecule expressed by the general formula (I).



[where R¹ and R² are (poly)ethylene oxides expressed by -(CH₂CH₂O)_n- (where n = 0 - 10), and R³ is an alkylene, arylene or cycloalkylene group.]

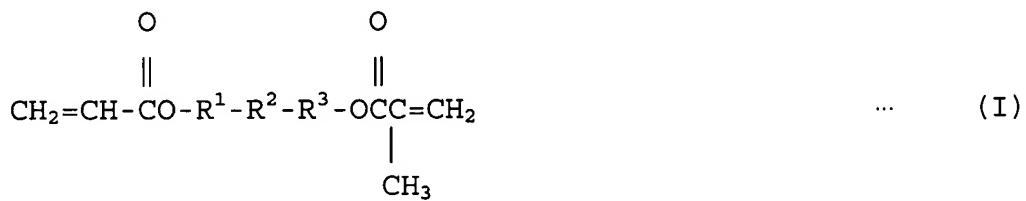
(2) A curing agent containing a polymerizable compound with acryloyloxy group and methacryloyloxy group in one molecule expressed by the general formula (I).

¹Numbers in the margin indicate pagination in the foreign text.



[where R¹ and R² are polyethylene oxides expressed by -(CH₂CH₂O)_n- (where n = 0 - 10), and R³ is alkylene, arylene or cycloalkylene group.]

(3) A tooth curing agent containing a polymerizable compound with an acryloyloxy group and a methacryloyloxy group in one molecule expressed by the general formula (I).



[where R¹ and R² are polyethylene oxides expressed by -(CH₂CH₂O)_n- (where n = 0 - 10), and R³ is an alkylene, arylene or cycloalkylene group.]

III. Detailed Description of the Invention

[Field of Industrial Application]

This invention relates to a polymerizable compound with an aryloyloxy group and a metharyloyloxy group in one molecule, a curing agent containing same compound and having excellent curability (especially photo-curability), hardness and strength

as well as a tooth curing agent of adhesive for the teeth, composite

/2

resin for the teeth, hard resin, for the teeth etc.

[Prior Art]

Heat-curable, cold-curable and photo-curable compositions based on (meth)acrylic esters have been used as curable compositions for the industry. Many heat-curable, cold-curable and photo-curable compositions based on (meth)acrylic esters have also been proposed as curable compositions for the teeth, such as adhesive for the teeth, composite resin for the teeth, hard resin for the teeth, etc.

However, in the case of curable compositions only with an acryloyloxy group in one molecule, the compositions have good polymerizability but inferior water/moisture resistance and heat resistance to those based on methacrylic esters. On the other hand, in the case of curable compositions only with a methacryloyloxy group in one molecule, they have such a problem that the water/moisture resistance and heat resistance are good, but the polymerizability is inferior to those based on acrylic esters, the polymerization rate is not fully increased by polymerization conditions, and the strength and hardness of hardened product are not enough, etc. Particularly, when the

polymerizable compositions are used in photo-curable compositions which have been noticed as curable compositions for the teeth more recently, they have such a problem that the polymerization rate is on the side far from a light source is low, thus the strength or hardness of a cured product is not enough.

The inventors discovered that cold-curable and photopolymerization type curable compositions favorable in energy, thermal deformation, working life, etc. have many residual monomers and residual double bonds by contrast to thermal polymerization type curable compositions with a peroxide such as benzoyl peroxide as radical initiator and are not necessarily give stable hardened products as compared with properties of dimethacrylate-originated curable compositions, particularly properties of cold-curable and photopolymerization type curable compositions and heat-curable compositions. Then, the inventors made earnest studies, consequently they discovered that the strength and the hardness of a curable composition with a polymerizable compound made of 2'-acryloxyethyl-2-methacryloxyethyl carbamate having both of an acryloyloxy group and a methacryloyloxy group in one molecule as polymerization component are not lower in the case of cold photopolymerization

than the case of heat polymerization (*Dental Materials and Devices*, 6 (2), 131 - 134 (1987)).

[Problems to Be Solved by the Invention]

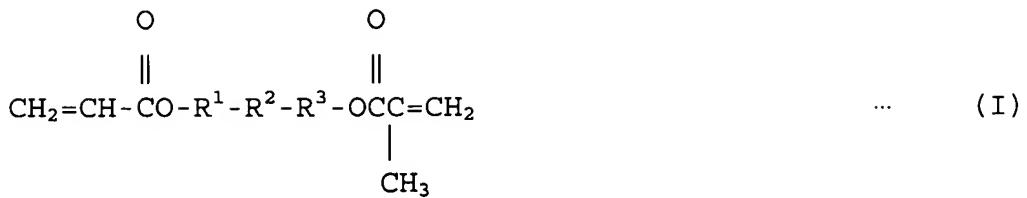
However, the strength and the hardness of cured product of 2'-acryloxyethyl-2-methacryloxyethyl carbamate as described above are not necessarily satisfactory, and a curing agent having even higher strength and the hardness have been wanted.

This invention is aimed at providing a polymerizable compound with an aryloyloxy group and a metharyloyloxy group in one molecule which has good curability at normal temperature, excellent strength and hardness of cured product, fully meets properties required for tooth curing agent of adhesive for the teeth, composite resin for the teeth, hard resin for the teeth, etc. in addition to these uses, they are also usable for purposes of various resins for precision works other than the teeth and a curing agent.

[Means for Solving the Problems]

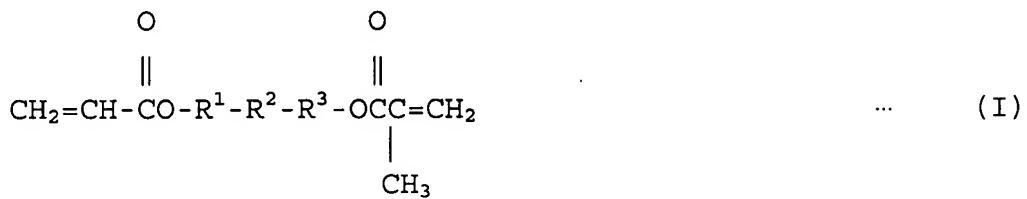
This invention is the following polymerizable compound and curing agent.

(1) A polymerizable compound with an acryloyloxy group and a methacryloyloxy group in one molecule expressed by the general formula (I).



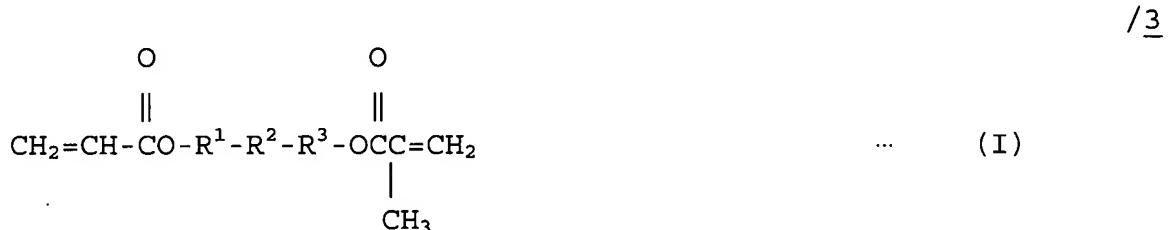
[where R¹ and R² are polyethylene oxides expressed by -(CH₂CH₂O)_n- (where n = 0 - 10), and R³ is an alkylene, arylene or cycloalkylene group.]

(2) A curing agent containing a polymerizable compound with an aryloyloxy group and a methacryloyloxy group in one molecule expressed by the general formula (I).



[where R¹ and R² are polyethylene oxides expressed by -(CH₂CH₂O)_n- (where n = 0 - 10), and R³ is an alkylene, arylene or cycloalkylene group.]

(3) A tooth curing agent containing a polymerizable compound with an acryloyloxy group and a methacryloyloxy group in one molecule expressed by the general formula (I).

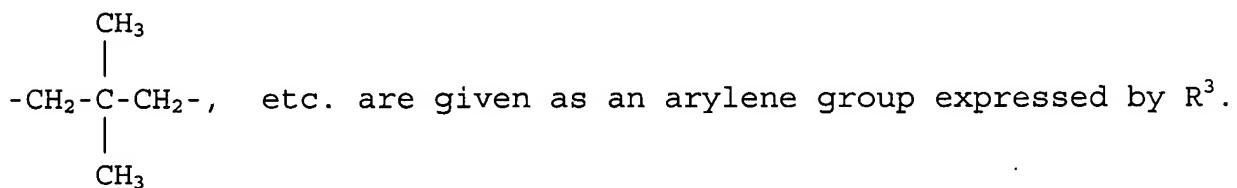


[where R¹ and R² are polyethylene oxides expressed by -(CH₂CH₂O)_n-

(where n = 0 - 10), and R³ is an alkylene, arylene or cycloalkylene group.]

The polymerizable compounds with an acryloyloxy group and a methacryloyloxy group in one molecule are compounds expressed by the above general formula (I).

In the general formula (I), -(CH₂)_n- (where n = 1 -20),



Moreover, (6 groups, p3, upper left to right), etc. are given as arylene group expressed by R³.

Furthermore, (6 groups, p3, upper right), etc. are given as arylene group expressed by R³.

The polymerizable compounds of above general formula (I) are acrylate-methacrylates with an aryloyloxy group or a metharyloyloxy group in one molecule. As typical compounds included in the compounds of above general formula (I), ethylene glycol acrylate-methacrylate, propylene glycol acrylate-methacrylate, diethylene glycol acrylate-methacrylate, triethylene glycol acrylate-methacrylate, polyethylene glycol acrylate-methacrylate, neopentyl glycol acrylate-methacrylate, butylene glycol acrylate-methacrylate, hexylene glycol

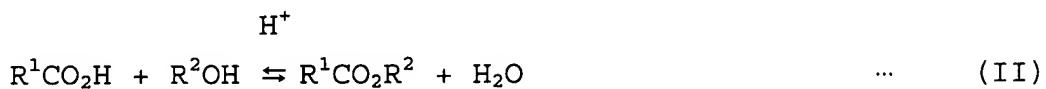
acrylate-methacrylate, 1-acryloyloxyethoxy-2-
methacryloyloxyethoxy-benzene, 1-acryloyloxyethoxy-3-
methacryloyloxyethoxybenzene, 1-acryloyloxyethoxy-4-
methacryloyloxyethoxybenzene, 2-(4'-aryloyl-oxyethoxyphenyl)-2-
(4'-methacryloyloxyethoxyphenyl)propane, 2-(4'-(3'-acryloyloxy-
2'-hydroxypropoxy)phenyl)-2-(4'-(3'-meth-acryloyloxy-2'-
hydroxypropoxy)phenyl)propane, 1-aryloyloxy-methyl-2-
methacryloyloxymethylcyclohexane, 1-acryloyloxymethyl-3-
methacryloyloxymethylcyclohexane, 1-acryloyloxymethyl-4-
methacryloyloxymethylcyclohexane, 2-(4'-acryloyloxyethoxy-
cyclohexyl)-2-(4'-methacryloyloxyethoxycyclohexyl)propane, 2-
(4'-acryloyloxycyclohexyl)-2-(4'-methacryloyloxycyclohexyl)-
propane, 2-(4'-(3'-acryloyloxy-2'-hydroxypropoxy)cyclohexyl)-2-
(4'-(3'-metharyloyloxy-2'-hydroxypropoxy)cyclohexyl)propane, etc.
can be exemplified.

The following methods can be given as methods of preparing
the compounds of general formula (I).

Synthesis from carboxylic acid and alcohol

This is the most general method for synthesizing an ester
by dehydration of a carboxylic acid and an alcohol. Sulfuric,
hydrochloric acid, dimethylaniline, aromatic sulfonic acid such
as p-toluenesulfonic acid, etc. or Lewis acid such as boron
fluoride etherate, etc. is used as catalyst, and water is

removed from the system by refluxing a solvent such as benzene, etc. to shift an equilibrium of the following formula.



/4

Synthesis with acid chloride

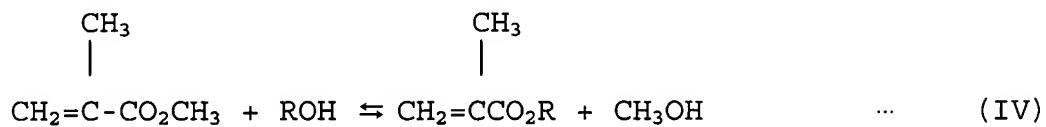
An ester is synthesized by reaction of an acid chloride and an alcohol.



Actually, a base such as pyridine or triethylamine, tetramethylurea, etc. is added to a reaction system, and the reaction proceeds to the right by removing a produced hydrogen halide from the system.

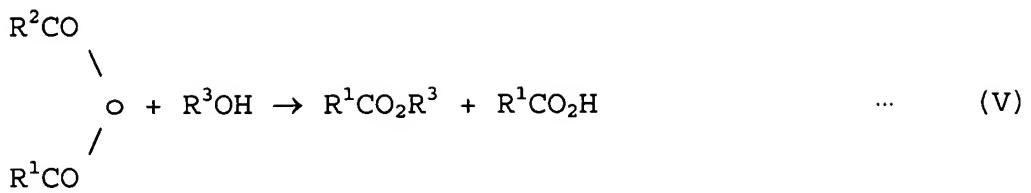
Synthesis by transesterification

A methacrylate or an acrylate and a corresponding alcohol are transesterified by the following formula with an acid such as sulfuric acid, p-toluene sulfonic acid or a base such as potassium alkoxide, etc. as catalyst.



The reaction proceeds to the right by using a large excess of alcohol or removing the produced methanol.

Synthesis by reaction of acid anhydride and alcohol



Usually, this reaction proceeds only by heating the system, but an acid or a base catalyst is frequently used to accelerate the reaction.

The compounds of general formula (I) have good curability, (especially photo-curability), excellent strength and hardness of cured product and can be used as common curing agent for the purpose of precision work, etc., particularly, they can be used as tooth curing agent for the purposes of adhesive for the teeth, composite resin for the teeth, hard resin for the teeth, etc.

The compounds of general formula (I) are used for common curing agent or tooth curing agent in the curing agent of Claim 2 and the curing agent of Claim 3 of this invention. When the compounds of general formula (I) are used as curing agent and tooth curing agent, they are preferably blended with a vinyl compound or a radical polymerization initiator and used as a curable composition.

As vinyl compounds blended with such curable compositions, common radically polymerizable carbon-carbon unsaturated monomers can be given, more specifically, ester unsaturated monomers,

nitrile unsaturated monomers, aromatic vinyl compounds, etc. can be given. As unsaturated carboxylic acid monomers, acrylic acid, methacrylic acid, etc. can be given; as ester unsaturated monomers, (meth)acrylate monomers, lower aliphatic unsaturated carboxylate monomers such as vinyl acetate, allyl acetate, etc. can be given. As nitrile unsaturated monomers, acrylonitrile, methacrylonitrile, etc. can be given. As aromatic vinyl compounds, styrene, α -methylstyrene, vinyltoluene, isopropenyltoluene, etc. can be given.

As (meth)acrylate monomers, (meth)acrylate monomers formed from acrylic acid or methacrylic acid and a monovalent hydroxyl compound or a multivalent hydroxyl compound are specifically given. More specifically, alkyl (meth)acrylates such as methyl (meth)acrylate, ethyl (meth)acrylate, etc.; 2-hydroxyethyl (meth)-acrylate, 2-hydroxypropyl (meth)acrylate, ethylene glycol di(meth)acrylate, propylene glycol di(meth)acrylate, diethylene glycol di(meth)acrylate, triethylene glycol di(meth)acrylate, polyethylene glycol di(meth)acrylate, polypropylene glycol di(meth)acrylate, neopentyl glycol di(meth)acrylate, butylene glycol di(meth)acrylate, hexylene glycol di(meth)acrylate, 2,2-bis[4-(meth)acryloyloxyphenyl]propane, 2,2-bis[4-(meth)acryloyloxy]cyclohexyl)propane, 2,2-bis[3-(meth)acryloyloxy]-2-

hydroxypropoxyphenyl)propane, 1,2-di(meth)acryloyloxyethoxybenzene, 1,3-di(meth)acryloyloxyethoxybenzene, trimethylol pro-

/5

pane tri(meth)acrylate, pentaerythritol tetra(meth)acrylate, dipentaerythritol hexa(meth)acrylate, an adduct formed from 1 mol of 2,2,4(2,4,4)-trimethyl hexamethylenediisocyanate and 2 mol of 2-hydroxyethyl (meth)acrylate, etc. can be exemplified.

In these radically polymerizable monomers, radically polymerizable polyfunctional (meth)acrylate monomers having at least two (meth)acryloyloxy groups in one molecule or radically polymerizable (meth)acrylate monomer mixtures based on the radically polymerizable polyfunctional (meth)acrylate monomers are particularly preferable. As said radically polymerizable polyfunctional (meth)acrylate monomers, mixtures of two or more of triethylene glycol di(meth)acrylate, 1,3-di(meth)acryloyloxyethoxybenzene, an adduct formed from 1 mol of 2,2,4(2,4,4)-trimethylhexamethylene diisocyanate and 2 mol of 2-hydroxyethyl (meth)acrylate, etc. can be preferably used.

As polymerization initiators blended into the above curable compositions, common radical polymerization initiators or photopolymerization initiators can be used. As such radical polymerization initiators, organic peroxides such as diacetyl peroxide, dipropyl peroxide, dibutyl peroxide, dicapryl

peroxide, dilauroyl peroxide, dibenzoyl peroxide, p,p'-dichlorobenzoyl peroxide, p,p'-dimethoxybenzoyl peroxide, p,p'-dimethylbenzoyl peroxide, p,p'-dinitrodibenzoyl peroxide, etc. can be specifically exemplified. Dibenzoyl peroxide is preferable among them. When an organic peroxide is used, an aromatic amine such as N,N-dimethylaniline, N,N-dimethyltoluidine, N,N-diethyltoluidine, N,N-dimethyl-p-t-butylaniline, N,N-dimethylanisidine, N,N-dimethyl-p-chloroaniline, etc. can be used together or an aromatic sulfinic acid or its salt such as benzene sulfinic acid, o-toluene sulfinic acid, p-toluene sulfinic acid, ethylbenzene sulfinic acid, decylbenzene sulfinic acid, dodecylbenzene sulfinic acid, chlorobenzene sulfinic acid, naphthalene sulfinic acid, etc. can be used together according to demand.

When the radical polymerization initiators are used, the composition is cured due to the completion of radical polymerization. Although a time necessary for this curing varies with conditions such as kind of poly(meth)acrylate monomers used and reaction temperature, etc., for example, a cured composition having a practically sufficient strength can be obtained in a time range of several 10 sec to several min if benzoyl peroxide and N,N-dimethyl-p-toluidine are used.

As photopolymerization initiators, α -diketocarbonyl compounds such as diacetyl, 2,3-pentandione, benzil, dimethoxybenzil, 4,4'-dichlorobenzil, camphorquinone, etc. can be specifically exemplified. When the α -diketocarbonyl compounds are used as photopolymerization initiators, amines such as triethylamine, trimethylamine, tripropylamine, N,N-dimethylaminoethyl methacrylate, N,N-diethylaminoethyl methacrylate, N,N-dimethylaniline, N-methyldiphenylamine, 4-dimethylamino-benzaldehyde, 4-(methylhexylamino)benzaldehyde, 4-dimethylamino-benzoic acid, 4-diethylaminobenzoic acid, methyl 4-(methylcyclohexylamino)benzoate, etc. can also be used together according to demand. When a photopolymerization initiator is used, a composition blended with a photopolymerization initiator is applied to a tooth, and then a light is illuminated thereon. As illuminating lights, xenon lamp light, mercury lamp light, halogen lamp light, etc. can be given. The photopolymerization initiator decomposes to become a radical, and a radical polymerization initiates and proceeds to cure the composition. Although a time necessary for this curing varies with the kind and amount of poly(meth)acrylate monomers used and photopolymerization initiator used and the amount of filler if it is con-

/6

tained, etc., for example, when a curable composition having a practically sufficient strength can be obtained in a time range of several sec to several min if camphorquinone and N,N-dimethylaminobenzaldehyde are used.

When a peroxide is used as radical polymerization initiator in the above curable composition, the use ratio of this peroxide is commonly in a range of 0.01 to 10 pt (abbreviation of "part by weight", translator), preferably 0.01 to 5 pt, and more preferably 0.02 to 3 pt to 100 pt of a radically polymerizable monomer mixture (a compound of general formula (I) + a vinyl compound, same hereafter); when amines are used together with the peroxide, the use ratio of the amines is commonly in a range of 0.01 to 10 pt, preferably 0.01 to 5 pt, and more preferably 0.02 to 3 pt to 100 pt of a radically polymerizable monomer mixture.

When the photopolymerization initiators are used as radical polymerization initiators, the use ratio of α -diketocarbonyl compounds is commonly in a range of 0.01 to 10 pt, preferably 0.01 to 5 pt, and more preferably 0.02 to 3 pt to 100 pt of a radically polymerizable monomer mixture, and the use ratio of said amines is commonly in a range of 0.01 to 10 pt, preferably 0.01 to 5 pt, and more preferably 0.02 to 3 pt to 100 pt of a radically polymerizable monomer mixture.

In the above curable compositions, the photopolymerizable compositions using a photopolymerization initiator as polymerization initiator are suitable because it has excellent work-ability in curing.

In the above curable compositions, other ingredients, e.g., powdery inorganic filler, composite filler given by polymerization covering treatment of the surface of an inorganic filler with a radically polymerizable polyfunctional (meth)-acrylate monomer, organic polymer, tackifier, photosensitizer, polymerization modifier, polymerization inhibitor, pigment, etc. can be further blended according to demand.

As powdery inorganic fillers, kaolin, talc, clay, calcium carbonate, silica, silica-alumina, alumina, titanium oxide, calcium phosphate, glass powder, quartz powder, etc. can be specially given. As organic polymers, wax, ethylene-vinyl acetate copolymer, polymethyl acrylate, polymethyl methacrylate, and their copolymers, etc. can be given. The blend ratios of these ingredients are proper.

The photo-curable compositions using the photopolymerization initiators undergo polymerization and curing due to illumination of a light. Natural ray artificial rays may be used as light, and rays from ultraviolet region to visible region are possibly used. High-pressure mercury lamp, medium-pressure

mercury lamp, low-pressure mercury lamp, halogen lamp, tungsten lamp, etc. can be used. The temperature at the time of photo-curing is commonly in a range of 0 - 60°C, preferably 5 - 50°C, and the illumination time is commonly 1 sec - 5 min.

[Actual Examples]

Actual examples of this invention will be illustrated below. "pt", "%" are on weight basis in the examples.

[Actual Example 1]

112.0 pt of 2-hydroxyethyl acrylate, 105.9 pt of methacrylyl chloride, 0.1 pt of hydroquinone monomethyl ether and 500 pt of diethyl ether were charged in a flask. A mixture of 80.2 pt of pyridine and 200 pt of diethyl ether was dropped in 1 hr while stirring at 25°C. The mixture was reacted for 8 hr as they were, and then 300 pt of water was added to terminate the reaction. The ether layer of this reaction solution was washed with 500 mL of 2% aqueous sodium bicarbonate solution three times, with 500 pt of 5% hydrochloric acid three times and 500 pt of water three times, dried over magnesium sulfate, then diethyl ether was distilled under reduced pressure followed by reduced pressure distillation to give 125.0 pt of an objective ester A as colorless clear liquid distilled off at 68 - 70°C/1 mm Hg. Its IR chart is as shown in Fig. 1. When the ¹H-NMR was measured, peaks 3H(t) at 1.9 ppm, 4H(?) at 4.4 ppm and 5H(m) at

5.5 - 6.4 ppm were observed. This ester A was ethylene glycol acrylate-methacrylate expressed by the following formula.



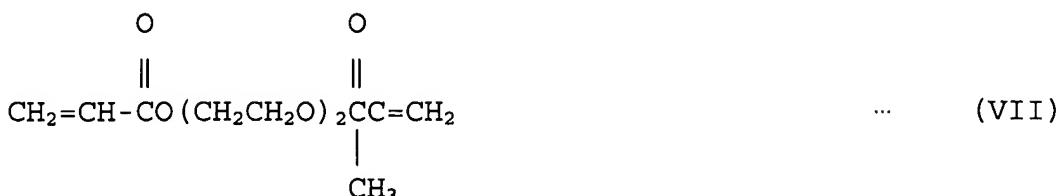
[Actual Example 2]

50.0 pt of diethyl glycol monomethacrylate (PE-90 made by

/7

Nippon Yushi Co., Ltd.), 30.0 pt of acrylyl chloride, 0.05 pt of hydroquinone monomethyl ether and 500 pt of diethyl ether were charged in a flask, cooled to -10°C with an ice-salt bath, a mixture of 30.0 pt of triethylamine and 200 pt of diethyl ether was dropped in 2 hr while stirring. The mixture was stirred for 30 min as they were, and then 300 pt of water was added to terminate the reaction. The ether layer of this reaction solution was washed with 500 mL of 2% aqueous sodium bicarbonate solution three times, with 500 pt of 5% hydrochloric acid three times and 500 pt of water three times, dried over magnesium sulfate, then diethyl ether was distilled under reduced pressure to give 26.5 pt of an objective ester B as colorless clear liquid. Its IR chart is as shown in Fig. 2. When the ¹H-NMR was measured, peaks 3H(t) at 1.9 ppm, 8H(m) at 3.7 - 4.4 ppm and

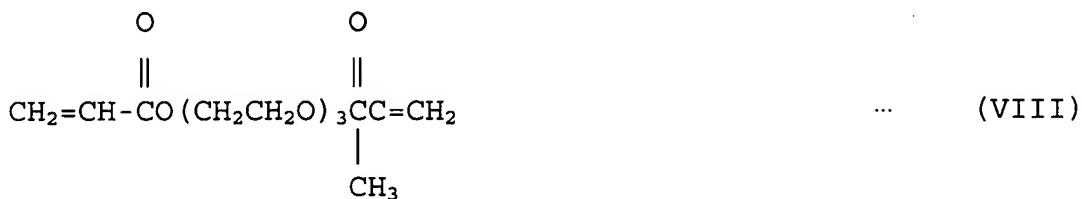
5H(m) at 5.5 - 6.4 ppm were observed. This ester B was diethylene glycol acrylate-methacrylate expressed by the following formula.



[Actual Example 3]

63.2 pt of triethyl glycol monomethacrylate (PE-130 made by Nippon Yushi Co., Ltd.), 31.5 pt of acrylyl chloride, 0.05 pt of hydroquinone monomethyl ether and 500 pt of diethyl ether were charged in a flask, cooled to -10°C with an ice-salt bath, a mixture of 33.0 pt of triethylamine and 200 pt of diethyl ether was dropped in 2 hr while stirring. The mixture was stirred for 30 min as they were, and then 300 pt of water was added to terminate the reaction. The ether layer of this reaction solution was washed with 500 mL of 2% aqueous sodium bicarbonate solution three times, with 500 pt of 5% hydrochloric acid three times and 500 pt of water three times, dried over magnesium sulfate, then diethyl ether was distilled under reduced pressure to give 31.5 pt of an objective ester C as colorless clear liquid. Its IR chart is as shown in Fig. 3. When the ¹H-NMR was measured, peaks 3H(t) at 1.9 ppm, 12H(m) at 3.7 - 4.4 ppm and

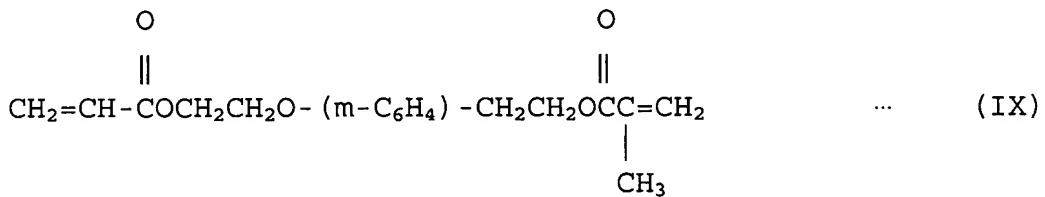
5H(m) at 5.5 - 6.4 ppm were observed. This ester C was triethylene glycol acrylate-methacrylate expressed by the following formula.



[Actual Example 4]

100 pt of 1,3-bis(2'-hydroxyethoxy)benzene, 52 pt of methacrylic acid, 2 pt of toluene sulfonic acid monohydrate and 0.1 pt of hydroquinone monomethyl ether were dissolved in 1,500 pt of benzene, and then dehydrated for 24 hr under reflux by heating. The reaction solution was cooled to room temperature, insoluble matter was filtered, then the filtrate was vibrated with 500 pt of 0.5 N aqueous sodium hydroxide solution until it became neutral, washed with 500 pt of water and dried over sodium sulfate and magnesium sulfate. Benzene was distilled under reduced pressure and vacuum dried to give 86.5 pt of 1-(2'-methacryloxyethoxy)-3-(3'-hydroxyethoxy)benzene. 86.5 pt of the resultant compound and 35.0 pt of acrylyl chloride were dissolved in 700 pt of diethyl ether, and a mixture of 50 pt of triethylamine and 450 pt of diethyl ether was dropped in 1 hr while stirring at 0°C. The mixture was reacted for 6 hr as they

were, and then 5 pt of water was added to terminate the reaction. The reaction solution was filtered, the filtrate was vibrated until it became neutral with 500 pt of 0.1 N aqueous sodium hydroxide solution, washed with 500 pt of water, then dried over sodium sulfate and magnesium sulfate. The ether was distilled under reduced pressure and vacuum dried to give 41.8 pt of an objective ester D. Its IR chart is as shown in Fig. 4. When the $^1\text{H-NMR}$ was measured, peaks 3H at 1.5 ppm, 8H(m) at 4.0 - 4.7 ppm, 5H at 5.4 - 6.3 ppm and 4H at 6.3 - 7.3 ppm were observed. This ester D was 1-acryloyloxyethoxy-3-methacryloyloxyethoxybenzene expressed by the following formula.



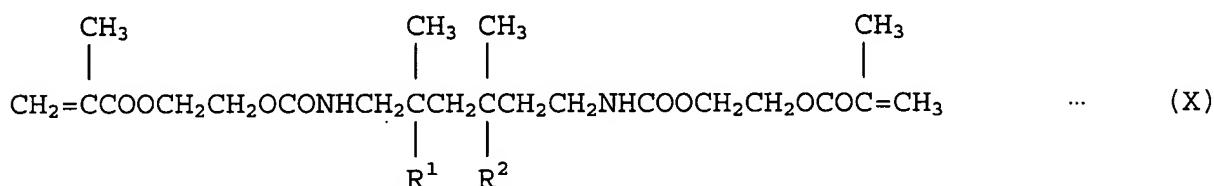
[Actual Example 5]

0.1% of camphorquinone and 0.1% of p-dimethylaminobenzalde-

/8

hyde were added to a 1:1 (weight ratio) mixture of the ester A of Actual Example 1 and UDMA (dimethacryloyloxyethyl(trimethylhexamethylenediurethane) expressed by he following formula (X)) as photopolymerization initiator and uniformly mixed, then the mixture was allowed to flow into a mold made of polytetrafluoroethylene. It was put into a xenon lamp XS for dentacollar

(デントカラ-) (made by クルツァ Co.) and cured by illumination to give a 3 mm-thick cured product, then the compression strength and Brinell hardness (at the illumination plane and 3 mm under the illumination plane) were determined. At this time, a test piece was illuminated for 2 min by 2 min from both sides of the mold in the case of compression strength and illuminated for 2 min from one side of the mold in the case of Brinell hardness. The test methods for compression strength and Brinell hardness were based on methods described in Nobuo Nakabayashi, Kozo Tomoda and Mitso Arakane, *Dental Materials and Devices*, 5, 422 (1986).



(where one of R¹ and R² is a hydrogen atom and the other is a methyl group)

[Actual Example 6]

0.1% of camphorquinone and 0.1% of p-dimethylaminobenz-aldehyde were added to a 1:1 (weight ratio) mixture of the ester A of Actual Example 1 and UDMA of Actual Example 5 as photopolymerization initiator and uniformly mixed, then 1.8 pt of a filler was added to 1 pt of this mixture to make it into a uniform paste. The filler mixed at this time had a composition as shown below. Namely, 1 pt of a THPT composite filler (a

filler given by adding 100 pt of fused silica-aerosil R-972 (made by Nippon Aerosil Co.) and 1 pt of benzoyl peroxide to 100 pt of trimethylolpropane trimethacrylate, mixing uniformly, then heating at 120°C for 20 min to polymerize and crushing it to a powder of 20 µm in mean particle size) was mixed with 1 pt of fused silica-aerosil RM-50 (trade-name, made by Nippon Aerosil Co.). This paste was allowed to flow into a mode made of tetrafluoroethylene, put into a xenon lamp XS for dentacollar (made by クルツア Co.) and cured by illumination to give a 3 mm-thick cured product, then the compression strength and Brinell hardness (at the illumination plane and 3 mm under the illumination plane) were determined. At this time, a test piece was illuminated for 2 min by 2 min from both sides of the mold in the case of compression strength and illuminated for 2 min from one side of the mold in the case of Brinell hardness.

[Actual Example 7]

0.1% of camphorquinone and 0.1% of p-dimethylaminobenz-aldehyde were added to a 1:1 (weight ratio) mixture of the ester C of Actual Example 3 and UDMA of Actual Example 5 as photopolymerization initiator and uniformly mixed, then allowed to flow into a mode made of tetrafluoroethylene. It was put into a xenon lamp XS for dentacollar (made by クルツア Co.) and cured by illumination to give a 3 mm-thick cured product, then the

compression strength and Brinell hardness (at the illumination plane and 3 mm under the illumination plane) were determined. At this time, a test piece was illuminated for 2 min by 2 min from both sides of the mold in the case of compression strength and illuminated for 2 min from one side of the mold in the case of Brinell hardness.

[Actual Example 8]

0.1% of camphorquinone and 0.1% of p-dimethylaminobenz-aldehyde were added to a 1:1 (weight ratio) mixture of the ester C of Actual Example 3 and UDMA of Actual Example 5 as photopolymerization initiator and uniformly mixed, then 1.8 pt of a filler was added to 1 pt of this mixture to make it into a uniform paste. The filler mixed at this time had a composition as shown below. Namely, it was given by adding 1 pt of the THPT composite filler of Actual Example 6 to 1 pt of fused silica-aerosil RM-50 (made by Nippon Aerosil Co.). This paste was allowed to flow into a mode made of tetrafluoroethylene, put into a xenon lamp XS for dentacollar (made by クルツァ Co.) and cured by illumination to give a 3 mm-thick cured product, then the compression strength and Brinell hardness (at the illumination plane and 3 mm under the illumination plane) were determined. At this time, a test piece was illuminated for 2 min by 2 min from both sides of the mold in the case of

compression strength and illuminated for 2 min from one side of the mold in the case of Brinell hardness.

[Comparison Example 1]

0.1% of camphorquinone and 0.1% of p-dimethylaminobenzalde-

/9

hyde were added to a 1:1 (weight ratio) mixture of ethylene glycol dimethacrylate and UDMA of Actual Example 5 as photopolymerization initiator and uniformly mixed, then the mixture was allowed to flow into a mode made of tetrafluoroethylene. It was put into a xenon lamp XS for dentacollar (made by クルツア Co.) and cured by illumination to give a 3 mm-thick cured product, then the compression strength and Brinell hardness (at the illumination plane and 3 mm under the illumination plane) were determined. At this time, a test piece was illuminated for 2 min by 2 min from both sides of the mold in the case of compression strength and illuminated for 2 min from one side of the mold in the case of Brinell hardness.

[Comparison Example 2]

0.1% of camphorquinone and 0.1% of p-dimethylaminobenzaldehyde were added to a 1:1 (weight ratio) mixture of ethylene glycol dimethacrylate and UDMA of Actual Example 5 as photopolymerization initiator and uniformly mixed, 1.8 pt of a filler was added to 1 pt of this mixture to make it into a uniform

paste. The filler mixed at this time had a composition shown below. Namely, it was given by adding 1 pt of a THPT composite filler of Actual Example 6 to 1 pt of fused silica-aerosil RM-50 (made by Nippon Aerosil Co.). This paste was allowed to flow into a mode made of tetrafluoroethylene, put into a xenon lamp XS for dentacollar (made by クルツ Co.) and cured by illumination to give a 3 mm-thick cured product, then the compression strength and Brinell hardness (the illumination plane and 3 mm under the illumination plane) were determined. At this time, a test piece was illuminated for 2 min by 2 min from both sides of the mold in the case of compression strength and illuminated for 2 min from one side of the mold in the case of Brinell hardness.

[Comparison Example 3]

0.1% of camphorquinone and 0.1% of p-dimethylaminobenzaldehyde were added to a 1:1 (weight ratio) mixture of triethylene glycol dimethacrylate and UDMA of Actual Example 5 as photopolymerization initiator and uniformly mixed, and then it was allowed to flow into a mode made of tetrafluoroethylene. It was put into a xenon lamp XS for dentacollar (made by クルツ Co.) and cured by illumination to give a 3 mm-thick cured product, then the compression strength and Brinell hardness (at the illumination plane and 3 mm under the illumination plane) were determined. At this time, a test piece was illuminated for 2

min by 2 min from both sides of the mold in the case of compression strength and illuminated for 2 min from one side of the mold in the case of Brinell hardness.

[Comparison Example 4]

0.1% of camphorquinone and 0.1% of p-dimethylaminobenzaldehyde were added to a 1:1 (weight ratio) mixture of triethylene glycol dimethacrylate and UDMA of Actual Example 5 as photopolymerization initiator and uniformly mixed, and then 1.8 pt of a filler was added to 1 pt of this mixture to make into a uniform paste. The filler mixed at this time had a composition shown below. Namely, it was given by adding 1 pt of a THPT composite filler of Actual Example 6 to 1 pt of fused silica-aerosil RM-50 (made by Nippon Aerosil Co.). This paste was allowed to flow into a mode made of tetrafluoroethylene, put into a xenon lamp XS for dentacollar (made by クルツァ Co.) and cured by illumination to give a 3 mm-thick cured product, then the compression strength and Brinell hardness (at the illumination plane and 3 mm under the illumination plane) were determined. At this time, a test piece was illuminated for 2 min by 2 min from both sides of the mold in the case of compression strength and illuminated for 2 min from one side of the mold in the case of Brinell hardness.

The above results are collected and shown in Table 1.

Table 1 (revised)

	Compression Strength ($\times 10^7$ kgf/cm 2)	Brinell Hardness	
		Upper	Lower
Actual Example 5	39.2	28.1	
Actual Example 6	43.6	40.7	39.2
Actual Example 7	35.8	21.7	
Actual Example 8	46.9	37.7	35.9
Comparison Example 1	33.3	27.2	
Comparison Example 2	41.3	36.6	31.7
Comparison Example 3	35.6	21.6	
Comparison Example 4	38.0	34.2	32.3

In Table 1, if Actual Examples 5, 6, 7, 8 and Comparison

/10

Examples 1, 2, 3, 4 are compared, the compression strength shows higher values in case of using a polymerizable compound containing an acryloyloxy group and a methacryloyloxy group than in case of using a methacryloyloxy group only. Here, it should be specially noticed to make a comparison of Brinell hardnesses at the illumination plane and 3 mm under the illumination plane. The hardness at the illumination plane in case of using a polymerizable compound containing a methacryloyloxy group only is lower than in case of using a polymerizable compound containing an acryloyloxy group and a methacryloyloxy group, and the reduction of Brinell hardness 3 mm under the illumination plane also gradually increases. From these results, it is known that the photo-polymerizability is

higher in case of using a polymerizable compound containing an acryloyloxy group and a methacryloyloxy group than in case of using a polymerizable compound containing a methacryloyloxy group only, thus the usefulness of compounds containing an acryloyloxy group and a methacryloyloxy group in the case of radical polymerization with a photopolymerization initiator is evident.

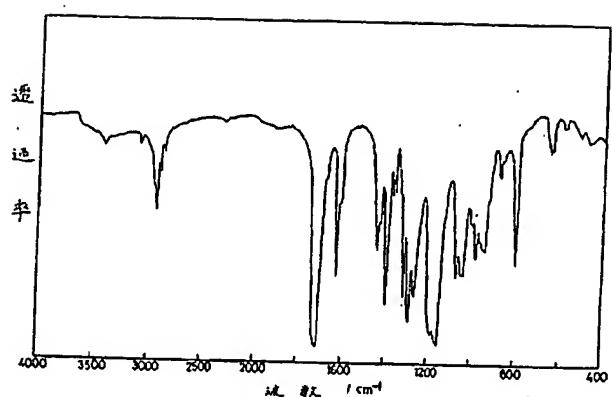
[Effects of the Invention]

As described above, according to this invention, a novel and useful compound with an acryloyloxy group and a methacryloyloxy group in one molecule is obtained, and a curing agent containing it and a tooth curing agent give excellent curability at normal temperature, especially good photo-curability, and excellent strength, hardness of cured product.

IV. Brief Description of the Drawings

Fig. 1 to Fig. 4 are diagrams showing IR charts of Actual Examples 1 - 4.

第 1 図



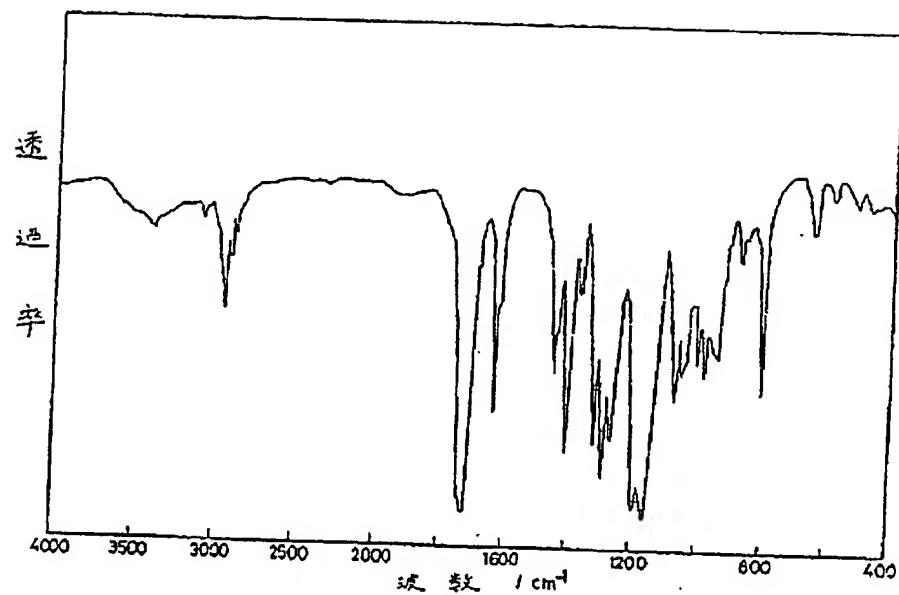
-68-

Fig. 1

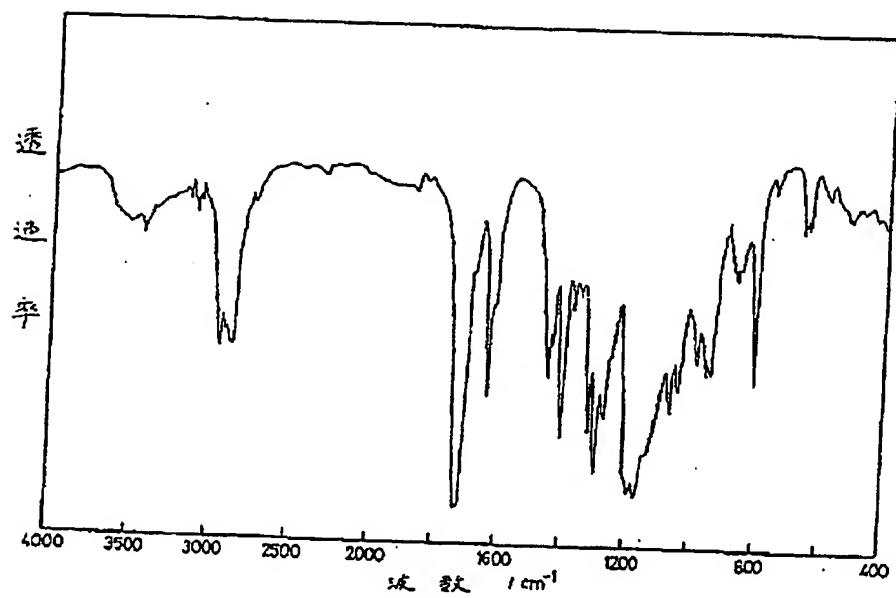
Transmittance

Wavenumber cm^{-1}

第2図



第3図



Transmittance

Wavenumber cm^{-1}

Fig. 3

Transmittance

Wavenumber cm^{-1}

/12

第4図

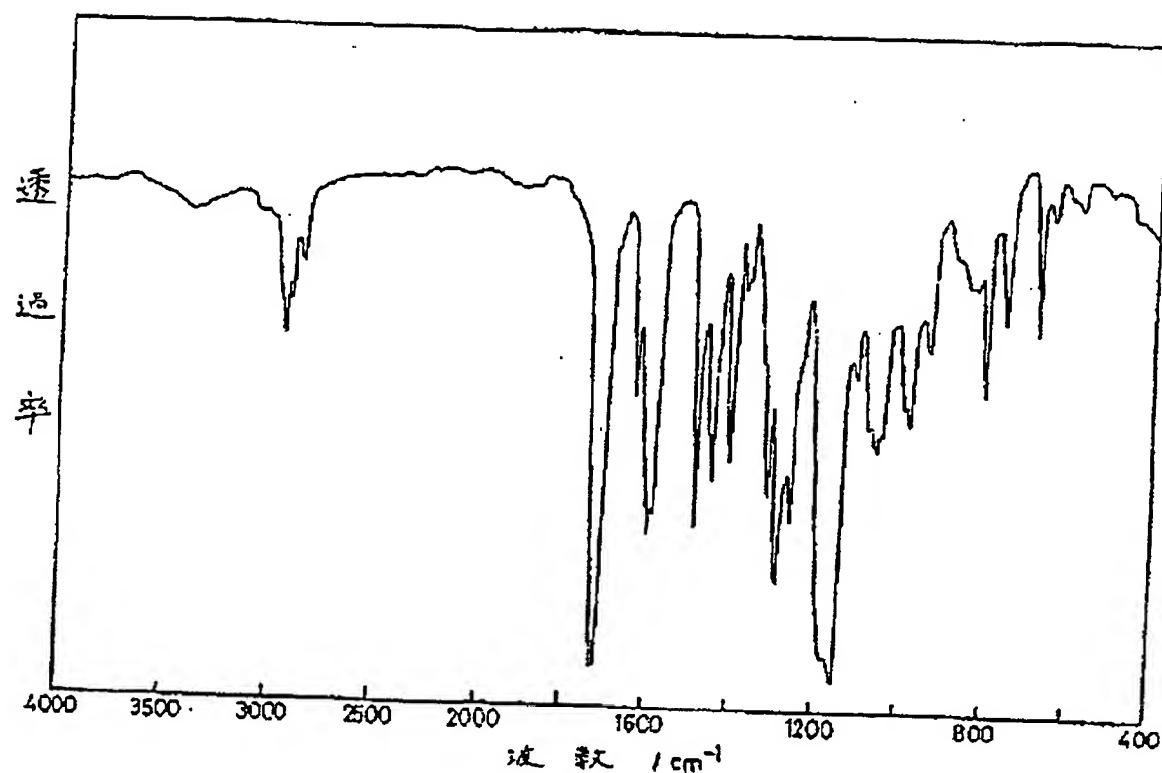
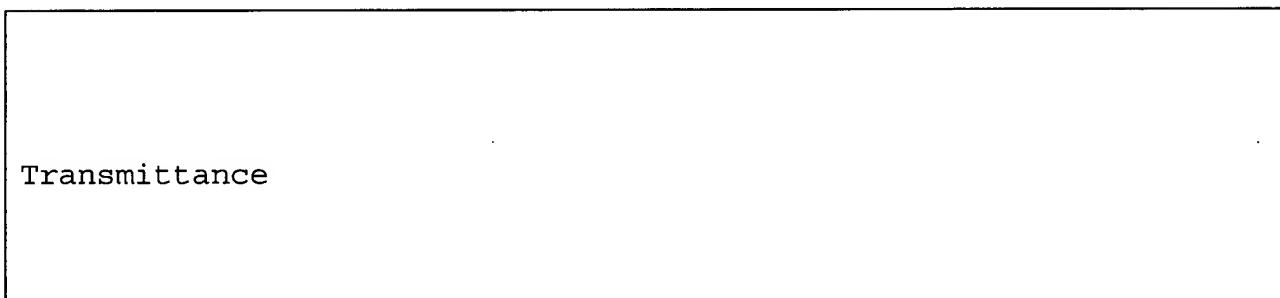


Fig. 4



Translation ordered
see page 3 of spec
line 18-20

J1017 U.S. PRO
10/042232
01/11/02



(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 01087608 A

(43) Date of publication of application: 31 . 03 . 89

(51) Int. Cl

C08F 20/20

A61K 6/00

A61K 6/08

C07C 69/54

C08F299/00

(21) Application number: 62245372

(71) Applicant: MITSUI PETROCHEM IND LTD

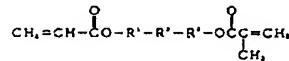
(22) Date of filing: 29 . 09 . 87

(72) Inventor: NAKABAYASHI NORIO
HONDA SHIGEMICHI
ARAKANE MITSUO
YAMAMOTO TAKASHI

(54) POLYMERIZABLE COMPOUND CONTAINING
ARYLOYLOXYL GROUP AND
METHACRYLOYLOXYL GROUP IN ONE
MOLECULE AND CURING AGENT

(57) Abstract:

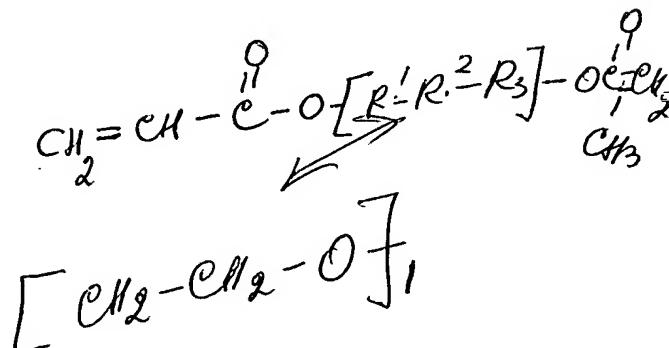
PURPOSE: To obtain the titled polymerizable compound useful as a curing agent for a resin for the teeth, having cold-setting properties, providing a cured material having excellent hardness and strength, containing an acryloyloxy group and methacryloyloxy group in one molecule.



CONSTITUTION: A hydroxyl group-containing acrylate (e.g. 2-hydroxyethyl acrylate) is reacted with methacrylic acid chloride, hydroquinone monomethyl ether and pyridine in a solvent such as diethyl ether to give the aimed polymerizable compound which is shown by the formula [R¹ and R² are (poly)ethylene oxide chain shown by the formula (CH₂CH₂O)_n (n is 0W10); R² is alkylene, arylene or cycloalkylene] and contains acryloyloxy group and methacryloyloxy group in one molecule.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

560/224



$$\text{CH}_2=\text{CH}$$

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A) 昭64-87608

⑫ Int.Cl.
 C 08 F 20/20
 A 61 K 6/00
 6/08
 C 07 C 69/54
 C 08 F 299/00

識別記号
 MMV
 MRR

厅内整理番号
 8620-4J
 A-6529-4C
 B-6529-4C
 Z-8018-4H
 7445-4J

⑬ 公開 昭和64年(1989)3月31日

審査請求 未請求 発明の数 3 (全13頁)

⑭ 発明の名称 アクリロイルオキシル基とメタクリロイルオキシル基を一分子中に
有する重合性化合物および硬化剤

⑮ 特 許 昭62-245372

⑯ 出 願 昭62(1987)9月29日

特許法第30条第1項適用 昭和62年4月1日 日本歯科理工学会発行の「昭和62年秋春季(長崎)第
9回日本歯科理工学会学術講演会講演集」に発表

⑰ 発 明 者 中林 宣男 千葉県松戸市小金原5丁目6番20号
 ⑰ 発 明 者 本田 成道 山口県玖珂郡和木町和木2丁目4番9号
 ⑰ 発 明 者 荒金 光夫 東京都世田谷区上馬4丁目11番17号
 ⑰ 発 明 者 山本 隆司 東京都三鷹市上連雀4丁目13番1号
 ⑰ 出 願 人 三井石油化学工業株式 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
 会社
 ⑰ 代 理 人 弁理士 柳原 成

 $n = 0 \div 10$

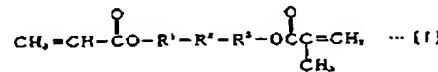
明細書

1. 発明の名称

アクリロイルオキシル基とメタクリロイルオキシル基を一分子中に有する重合性化合物および硬化剤

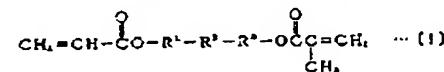
2. 特許請求の範囲

(1) 次の一般式(1)で示されるアクリロイルオキシル基とメタクリロイルオキシル基を一分子中に有する重合性化合物。



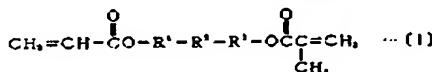
(式中、R¹およびR²は-(CH₂CH₂O)_n (式中、n=0
~10である。) で表わされる(ポリ)エチレンオキシド基であり、またR²はアルキレン、アリーレンまたはシクロアルキレン基である。)

(2) 次の一一般式(2)で示されるアクリロイルオキシル基とメタクリロイルオキシル基を一分子中に有する重合性化合物を含有する硬化剤。



(式中、R¹およびR²は-(CH₂CH₂O)_n (式中、n=0
~10である。) で表わされる(ポリ)エチレンオキシド基であり、またR²はアルキレン、アリーレンまたはシクロアルキレン基である。)

(3) 次の一一般式(3)で示されるアクリロイルオキシル基とメタクリロイルオキシル基を一分子中に有する重合性化合物を含有する歯牙用硬化剤。



(式中、R¹およびR²は-(CH₂CH₂O)_n (式中、n=0
~10である。) で表わされる(ポリ)エチレンオキシド基であり、またR²はアルキレン、アリーレンまたはシクロアルキレン基である。)

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は一分子中にアクリロイルオキシル基とメタクリロイルオキシル基を併せて有する重合性化合物、同化合物を含有する硬化性(特に光硬化性)、硬度および強度に優れた硬化剤、ならびに歯牙用接着剤、歯牙用コンポジットレジン、歯牙

特開昭64-87608(2)

用硬化剤等の歯牙用硬化剤に関するものである。

〔従来の技術〕

従来、工業用硬化性組成物として(メタ)アクリル酸エステル等を主成分とする熱硬化、常温硬化または光硬化性組成物が使われている。また歯牙用接着剤、歯牙用コンポジットレジン、歯牙用硬化剤等の歯牙用硬化性組成物としても(メタ)アクリル酸エステルを主成分とする熱硬化、常温硬化または光硬化性組成物が多数提案されている。

しかしながら、分子中にアクリロイルオキシル基のみを有する化合物を成分とする硬化性組成物の場合、適合性は良好であるが、硬化物の耐水耐湿性および耐熱性がメタクリル系エステルよりも劣っている。一方、メタクリロイルオキシル基のみを有する場合には、耐水耐湿性および耐熱性は良好であるが、適合性がアクリル系エステルよりも劣り、適合条件によっては、適合率が十分に上がりず、硬化物の強度や硬度が不足するという問題点がある。特に、最近歯牙用硬化性組成物として注

目されている光硬化性組成物に用いた場合、光線から遠い側での適合率が低く、硬化物の強度や硬度が不足するという問題点がある。

本発明者は、ジメタクリレート由來硬化性組成物の性質、特に常温および光重合型硬化性組成物と加熱重合型硬化性組成物の性質を比較し、エネルギー、熱変形、作業時間等で有利な常温および光重合型硬化性組成物は、ベンゾイルバーオキシド等の過酸化物をラジカル重合開始剤とする加熱重合型硬化性組成物に対して残存モノマーや残存ニ量結合が多く、必ずしも物性の安定した硬化物が得られないことを見いだした。そして既往研究の結果、アクリロイルオキシル基とメタクリロイルオキシル基を一分子中に共に有する2'-アクリロキシエチル-2-メタクリロキシエチルカーバメートからなる重合性化合物を重合成分とする硬化性組成物は、加熱重合の場合に比べて常温あるいは光重合の場合でもその硬化物の強度や硬度が低下しないことを見いだした(「歯科材料・器械」、第6巻、2号、第131~134頁、1987年)。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、上記のような2'-アクリロキシエチル-2-メタクリロキシエチルカーバメートは、硬化物の強度、硬度が必ずしも満足できるものではなく、さらに高い強度および硬度を有する硬化剤が求められている。

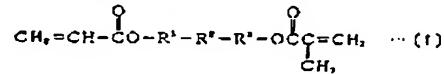
本発明は常温における硬化性(特に光硬化性)が良く、硬化物の強度、硬度に優れ、歯牙用接着剤、歯牙用コンポジットレジン、歯牙用硬化剤等の歯牙用硬化剤として要求される性質を十分に満たしており、これらの用途に適していることの外に、歯牙用以外の精密工作用の種々の複合レジン等の用途にも利用できるアクリロイルオキシル基とメタクリロイルオキシル基を一分子中に有する重合性化合物、および硬化剤を提供することを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は次の重合性化合物および硬化剤である。

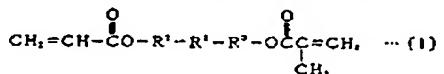
(1) 次の一式(1)で示されるアクリロイルオキシル基とメタクリロイルオキシル基を一分子中

に有する重合性化合物。



(式中、R¹およびR²は-CH₂CH₂O-_n (式中、n=0~10である。)で表わされる(ポリ)エチレンオキシド基であり、またR³はアルキレン、アリーレンまたはシクロアルキレン基である。)

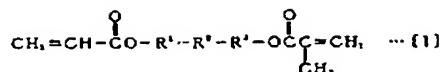
(2) 次の一式(1)で示されるアクリロイルオキシル基とメタクリロイルオキシル基を一分子中に有する重合性化合物を含有する硬化剤。



(式中、R¹およびR²は-CH₂CH₂O-_n (式中、n=0~10である。)で表わされる(ポリ)エチレンオキシド基であり、またR³はアルキレン、アリーレンまたはシクロアルキレン基である。)

(3) 次の一式(1)で示されるアクリロイルオキシル基とメタクリロイルオキシル基を一分子中に有する重合性化合物を含有する歯牙用硬化剤。

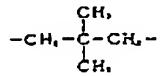
特開昭64-87608(3)



(式中、R¹およびR³は-(CH_nCH_nO)_m (式中、n=0~10である。)で表わされる(ポリ)エチレンオキシド基であり、またR²はアルキレン、アリーレンまたはシクロアルキレン基である。)

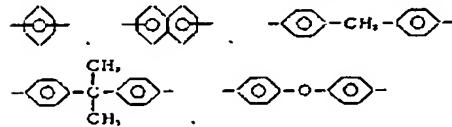
本発明によるアクリロイルオキシル基とメタクリロイルオキシル基を一分子中に有する重合性化合物は前記一般式(1)で示される化合物である。

一般式(1)において、R²で表わされるアルキレン基としては、-CH_n- (式中、n=1~20である。)。

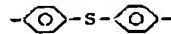


などがあげられる。

またR²で表わされるアリーレン基としては、

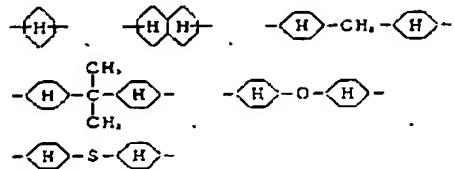


ルアクリレートメタクリレート、ホオベンチルグリコールアクリレートメタクリレート、ブチレングリコールアクリレートメタクリレート、ヘキシレングリコールアクリレートメタクリレート、1-アクリロイルオキシエトキシ-2-メタクリロイルオキシエトキシベンゼン、1-アクリロイルオキシエトキシ-3-メタクリロイルオキシエトキシベンゼン、1-アクリロイルオキシエトキシ-4-メタクリロイルオキシエトキシベンゼン、2-(4'-アクリロイルオキシエトキシフェニル)-2-(4'-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン、2-(4'-(3'-アクリロイルオキシ-2'-ヒドロキシプロポキシ)フェニル)-2-(4'-(3'-メタクリロイルオキシ-2'-ヒドロキシプロポキシ)フェニル)プロパン、1-アクリロイルオキシメチル-2-メタクリロイルオキシメチルシクロヘキサン、1-アクリロイルオキシメチル-3-メタクリロイルオキシメチルシクロヘキサン、1-アクリロイルオキシメチル-4-メタクリロイルオキシメチルシクロヘキサン、2-(4'-アクリロイルオキシエトキシシクロヘキシル)



などがあげられる。

さらにR²で表わされるシクロアルキレン基としては、



などがあげられる。

上記一般式(1)の重合性化合物は、一分子中にアクリロイルオキシル基とメタクリロイルオキシル基を有するアクリレートメタクリレートである。一般式(1)の化合物に含まれる代表的な化合物としては、エチレングリコールアクリレートメタクリレート、プロピレングリコールアクリレートメタクリレート、ジエチレングリコールアクリレートメタクリレート、トリエチレングリコールアクリレートメタクリレート、ポリエチレングリコ-

-2-(4'-メタクリロイルオキシエトキシシクロヘキシル)プロパン、2-(4'-アクリロイルオキシシクロヘキシル)-2-(4'-メタクリロイルオキシシクロヘキシル)プロパン、2-(4'-(3'-アクリロイルオキシ-2'-ヒドロキシプロポキシ)シクロヘキシル)-2-(4'-(3'-メタクリロイルオキシ-2'-ヒドロキシプロポキシ)シクロヘキシル)プロパンなどを例示することができる。

一般式(1)の化合物の製造方法としては、次のような方法があげられる。

① カルボン酸とアルコールからの合成

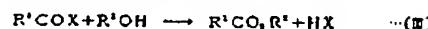
カルボン酸とアルコールの脱水反応によってエステルを合成する最も一般的な方法である。触媒として硫酸、塩酸、ジメチルアニリン、p-トルエンスルホン酸等の芳香族スルホン酸フッ化ホウ酸エチラートなどのルイス酸を用い、次の平衡を右に移すためにベンゼンなどの溶媒を選択することにより水を反応系から除去する。



特開昭64-87608(4)

④ 置ハロゲン化物による合成

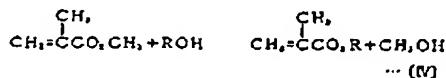
置ハロゲン化物とアルコールの反応によって次式によりエステルを合成する。



実際にはビリジンやトリエチルアミン、テトラメチルアンモニアなどの塩基を反応系に加えておき、生成するハロゲン化水素を反応系から取り除くことによって反応を右に進める。

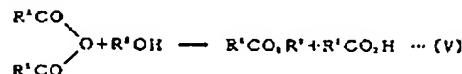
⑤ エステル交換反応による合成

メタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルと相当するアルコールを反応、p-トルエンスルホン酸等の酸もしくはカリウムアルコキシド等の塩基を触媒として、次式によりエステル交換を行う。



大過剰のアルコールを使用するか、生成するメタノールを留去することによって反応は右に進む。

⑥ 酸無水物とアルコールの反応による合成



通常この反応は系を加熱しただけで進行するが、反応を促進させるために最もしくは触媒触媒を使用する場合が多い。

一般式(IV)の化合物は常温による硬化性（特に光硬化性）が良く、硬化物の強度、硬度に優れ、一般的な硬化剤として構造用等の用途に使用でき、特に歯科用硬化剤として、歯科用接着剤、歯科用コンポジットレジン、歯科用接着剤等の用途に使用できる。

本発明の第2発明の硬化剤および第3発明の歯科用硬化剤は一般式(IV)の化合物を一般の硬化剤および歯科用硬化剤に用いるものである。一般式(IV)の化合物を硬化剤および歯科用硬化剤として用いる場合は、ビニル化合物およびラジカル重合開始剤と配合して硬化性組成物として用いるのが好ましい。

このような硬化性組成物に配合されるビニル化合物としては、通常のラジカル重合性炭素・炭素不飽和单量体があり、さらに具体的には不飽和カルボン酸单量体、エステル系不饱和单量体、ニトリル系不饱和单量体、芳香族ビニル系化合物などをあげることができる。不饱和カルボン酸单量体としてはアクリル酸、メタクリル酸などを例示することができ、エステル系不饱和单量体としては、通常(メタ)アクリル酸エステル系单量体、酢酸ビニル、酢酸アリルなどの低級脂肪族カルボン酸不饱和エステル单量体などを例示することができる。ニトリル系不饱和单量体としてはアクリロニトリル、メタクリロニトリルなどを例示することができ、芳香族ビニル系化合物としてはステレン、α-メチルステレン、ビニルトルエン、イソプロペニルトルエンなどを例示することができる。

(メタ)アクリル酸エステル系单量体としてさらに具体的には、アクリル酸またはメタクリル酸と1価ヒドロキシル化合物または多価ヒドロキシル化合物から形成された(メタ)アクリル酸エステル

系化合物がある。さらに具体的には、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチルなどの(メタ)アクリル酸アルキル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオベンタルグリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキシレングリコールジ(メタ)アクリレート、2,2-ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシフェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシシクロヘキシル]プロパン、2,2-ビス[3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシフェニル]プロパン、1,2-ジ(メタ)アクリロイルオキシエトキシンベンゼン、1,3-ジ(メタ)アクリロイルオキシエトキシンベンゼン、トリメチロールプロパ

特開昭64-87608(5)

ントリ(メタ)アクリレート、ベンタエリスリトルテトラ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトルヘキサ(メタ)アクリレート、2,2,4(2,4,4)-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート1モルと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート2モルの付加物などを例示することができる。

これらのラジカル重合性单量体のうちでは、1分子中に少なくとも2個の(メタ)アクリロイルオキシル基を有するラジカル重合性多官能性(メタ)アクリレート系单量体またはラジカル重合性多官能性(メタ)アクリレート系单量体を主成分とするラジカル重合性单量体混合物がとくに好ましい。前記ラジカル重合性多官能性(メタ)アクリレート系单量体としては、(トリ)エチレンジリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ジ(メタ)アクリロイルオキシエトキシベンゼン、2,2,4(2,4,4)-トリメチルヘキサメチレンジアミンジイソシアナート1モルと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート2モルの付加物の2種以上の混合物を使用することが好ましい。

イン酸、エチルベンゼンスルフィン酸、デシルベンゼンスルフィン酸、ドデシルベンゼンスルフィン酸、クロロベンゼンスルフィン酸、ナフタリンスルフィン酸などの芳香族スルフィン酸またはその塩酸を併用することもできる。

ラジカル重合開始剤を用いる場合には、組成物はラジカル重合反応の発端によって硬化する。この硬化のために必要な時間は使用するボリ(メタ)アクリル酸エステルモノマーおよび重合開始剤の種類や反応温度などの条件によって相違するが、例えば過酸化ベンゾイルとN,N-ジメチル-p-tトルイジンとを用いる場合についてみれば、数10秒～数分間の範囲の時間で実用上充分な強度の硬化組成物が得られる。

光重合開始剤としては具体的には、ジアセチル、2,3-ベンタングイオン、ベンジル、ジメトキシベンジル、4,4'-ジクロルベンジル、カンファーキノンなどのα-ケトカルボニル化合物などを例示することができる。α-ジケトカルボニル化合物を光重合開始剤として使用する場合には、必要に応

じてトリエチルアミン、トリメチルアミン、トリプロピルアミン、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジメチルアニリン、N-メチルジフェニルアミン、4-ジメチルアミノベンズアルデヒド、4-(メチルヘキシルアミノ)ベンズアルデヒド、4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジエチルアミノ安息香酸、4-(メチルシクロヘキシルアミノ)安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸メチルなどのアミン類を併用することもできる。光重合開始剤を用いる場合には、光重合開始剤を配合した組成物を前に適用したのち、これに光を照射する。照射する光としてはキセノンランプ光、水銀ランプ光、ヘロゲンランプ光が有り得る。この光照射によって光重合開始剤が分解してラジカルになり、ラジカル重合が開始、進行して組成物が硬化する。この硬化に必要な時間は使用するボリ(メタ)アクリル酸エステルモノマーおよび光重合開始剤の種類や量、および光場物が含まれる場合にはその量によっても相違するが、例えばカンファーキノンとN,N-ジ

特開昭64-87608(6)

メチルアミノベンズアルデヒドとを用いる場合についてみれば、数秒～数分間の範囲の時間で実用上十分な強度の硬化組成物が得られる。

上記硬化性組成物において、ラジカル重合開始剤として過酸化物を使用する場合には、その過酸化物の使用割合はラジカル重合性单量体混合物（一般式（1）の化合物+ビニル化合物、以下同）100重量部に対して通常0.01ないし10重量部、好ましくは0.01ないし5重量部、特に好ましくは0.02ないし3重量部の範囲内にあり、過酸化物と共にアミン剤を併用する場合には、アミン剤の使用割合はラジカル重合性单量体混合物100重量部に対して通常0.01ないし10重量部、好ましくは0.01ないし5重量部、特に好ましくは0.02ないし3重量部の範囲内にある。

また、ラジカル重合開始剤として光聚合開始剤を使用する場合には、 α -ケトカルボニル化合物の使用割合はラジカル重合性单量体混合物100重量部に対して通常0.01ないし10重量部、好ましくは0.01ないし5重量部、特に好ましくは0.02ない

し3重量部の範囲内にあり、前記アミン使用割合は、ラジカル重合性单量体混合物100重量部に対して通常0.01ないし10重量部、好ましくは0.01ないし5重量部、特に好ましくは0.02ないし3重量部の範囲内にある。

上記の硬化性組成物において、重合開始剤として光重合開始剤を用いた光硬化性組成物は硬化時の操作性に優れているので好適である。

上記硬化性組成物には、さらに必要に応じて他の成分、例えば粉末状無機充填剤、無機充填剤の表面をラジカル重合性多官能（メタ）アクリレート系单量体で重合被覆処理した複合充填剤、有機性重合作、粘着性付与剤、光増感剤、塗合調節剤、重合抑制剤、樹脂などを配合することができる。

粉末状無機質充填剤として具体的には、カオリソ、タルク、クレー、炭酸カルシウム、シリカ、シリカ・アルミナ、アルミナ、酸化チタン、リン酸カルシウム、ガラス粉末、石英粉末などを例示することができる。有機重合体としてはワックス、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリアクリル酸

メチル、ポリメタクリル酸メチルおよびこれらの共重合体などを例示することができる。これらの成分の配合割合は適宜である。

光重合開始剤を用いた光硬化性組成物は、光を照射することによって重合が起こり、硬化する。光線としては自然光線であっても人工光線であってもよく、紫外領域から可視領域までの光線を採用することが可能である。人工光線としては、高压水銀灯、中圧水銀灯、低圧水銀灯、ハロゲンランプ、タンクスステンランプなどを使用することができる。光硬化の際の温度は通常0ないし80°C、好ましくは5ないし50°Cの範囲であり、光照射の時間は通常1秒ないし5分である。

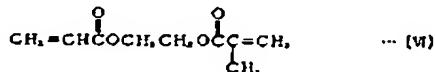
【実施例】

以下、本発明の実施例について説明する。各例中、部品は重量基準である。

実施例1

2-ヒドロキシエチルアクリレート 112.0部、メタクリル酸クロリド 105.9部、ハイドロキノンモノメチルエーテル 0.1部、およびジェチルエーテ

ル 500部をフラスコに仕込み、25°Cで攪拌しながらビリジン80.2部とエチルエーテル200部の混合液を1時間かけて滴下した。そのまま8時間反応させたのち、水300部を加えて反応を停止した。この反応液のうちのエーテル層を2%重炭酸ソーダ水溶液500mLで3回、5%塩酸500部で3回、水500部で4回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下にジェチルエーテルを除去したのち減圧蒸留を行い、58°C～70°C/1mmHgで留出した無色透明の液体として目的とするエステルA 125.0部を得た。そのIRチャートは第1図に示す通りである。また'H-NMRを測定したところ、1.0ppmに3H(s)、4.4ppmに4H(s)、5.5～6.4ppmに5H(s)のピークが観測された。このエステルAは下記の式で表されるエチレングリコールアクリレートメタクリレートであった。

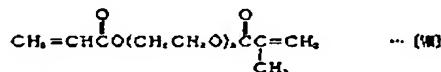
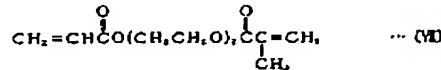


実施例2

ジェチレングリコールモノメタクリレート (II)

特開昭64-87608 (7)

本油脂株式会社製PE-20)50.0部、アクリル酸クロリド30.0部、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.05部、およびジエチルエーテル500部をフラスコに仕込み、冰塩浴を用いて-10℃に冷却し、攪拌しながらトリエチルアミン30.0部とエチルエーテル200部の混合物を2時間かけて滴下した。そのまま30分間攪拌しながら水300部を加えて反応を停止した。この反応液のうちのエーテル層を2%重炭酸ソーダ水溶液500mlで3回、5%塩酸500部で3回、水500部で3回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下にジエチルエーテルを留去し、無色透明の液体として目的とするエステルD 26.5部を得た。そのIRチャートは第2図に示す通りである。また¹H-NMRを測定したところ、1.9ppmに3H(t)、3.7~4.4ppmに8H(s)、5.5~6.4ppmに5H(s)のピークが観測された。このエステルDは下記の式で表されるジエチレンギリコールアクリレートメタクリレートであった。



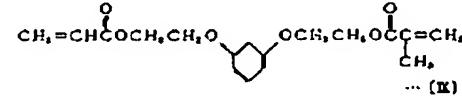
実施例4

1,3-ビス(2'-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン100重量部、メタクリル酸52重量部、p-トルエンスルホン酸1水和物2重量部、およびハイドロキノンモノメチルエーテル0.1重量部をベンゼン1500重量部に溶解し、加熱迴流下に24時間脱水反応した。反応液を室温まで冷却して不溶物をろ過した後、ろ液を0.5N水酸化ナトリウム水溶液500重量部で中性になるまで振とうし、水500重量部で洗浄して、硫酸ナトリウムおよび硫酸マグネシウムで乾燥した。これを減圧下でベンゼンを留去し、真空乾燥して1-(2'-メタクリロキシエトキシ)-3-(2'-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン86.5重量部を得た。試いて得られた化合物86.5重量部、アクリル酸クロリド35.0重量部をジエチルエーテル700重量部に溶解し、0℃で攪拌しながらトリエチルアミン50重量部とジエチルエーテル450重量部の混合物を1時間かけて滴下した。そのまま8時間反応

実施例3

トリエチレンギリコールモノメタクリレート(日本油脂株式会社製PE-130)63.2部、アクリル酸クロリド31.5部、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.05部、およびジエチルエーテル500部をフラスコに仕込み、冰塩浴を用いて-10℃に冷却し、攪拌しながらトリエチルアミン33.0部とエチルエーテル200部の混合物を2時間かけて滴下した。そのまま30分間攪拌しながら水300部を加えて反応を停止した。この反応液のうちのエーテル層を2%重炭酸ソーダ水溶液500mlで3回、5%塩酸500部で3回、水500部で3回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下にジエチルエーテルを留去し、無色透明の液体として目的とするエステルC 31.5部を得た。そのIRチャートは第3図に示す通りである。また¹H-NMRを測定したところ、1.8ppmに3H(t)、3.7~4.4ppmに12H(s)、5.5~6.4ppmに5H(s)のピークが観測された。このエステルCは下記の式で表されるトリエチレンギリコールアクリレートメタクリレートであった。

させたのち、水5重量部を加えて反応を停止した。反応液をろ過して、ろ液を0.1N水酸化ナトリウム水溶液500重量部で中性になるまで振とうし、水500重量部で洗浄して、硫酸ナトリウムおよび硫酸マグネシウムで乾燥した。これを減圧下でエーテルを留去し、真空乾燥して目的とするエステルD 41.8重量部を得た。そのIRスペクトルを第4図に示す。¹H-NMRを測定したところ、1.5ppmに3H、4.0~4.7ppmに8H、5.4~6.3ppmに5H、6.3~7.3ppmに4Hのピークが観測された。このエステルDは下記の構造式で表される1-アクリロイルオキシエトキシ-3-メタクリロイルオキシエトキシベンゼンであった。

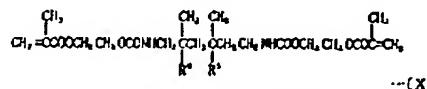


実施例5

実施例1のエステルAとUDMA(下記式(X)で示されるジメタクリロイルオキシエチル(トリメチルヘキサメチレンジウレタン))の1:1(質量比)混合

特開昭64-87608(8)

物に、光重合開始剤としてカンファーキノン 0.1%とp-ジメチルアミノベンズアルデヒド 0.1%を加えて均一に混合した後、ポリテトラフルオロエチレン製のモールドに流し込んだ。これをデンタカラー用キセノンランプXS(クルツァー社製)中に入れて、光照射を行い、硬化させて厚さ3mmの硬化物を得、圧縮強度およびブリネル硬度(光照射面および反射面下3mm)の測定を行った。このとき圧縮強度用の試験片の場合にはモールドの両面から2分間ずつ、ブリネル硬度用の試験片の場合にはモールドの片面から2分間光照射した。なお圧縮強度およびブリネル硬度試験方法は、中林宜男、友田信三、葛金光大、「歯科材料・器械」5, 422。(1986)に記載されている方法によった。



(式中、R¹およびR²の一方が水素原子で他方がメチル基である。)

実施例6

実施例1のエステルAと実施例5のUDMAの1:1(重量比)混合物に、光重合開始剤としてカンファーキノン 0.1%とp-ジメチルアミノベンズアルデヒド 0.1%を加えて均一に混合した後、この混合物1部に対して1.8部のフィラーを加えて均一なペーストとした。このとき混合したフィラーは次に示すような組成である。即ち、培養シリカアエロジルRH-50(日本エアロジル社製、商品名)1部に対して、TAP1複合フィラー(トリメチロールプロパントリメタクリレート100部に培養シリカアエロジルR-922(日本エアロジル社製)100部およびベンゾイルバーオキサイド1部を加えて均一に混合した後120℃で20分間加熱して重合し、これを粉砕して平均粒径20μmの粉末にしたもの。)1部を混合したものである。このペーストをポリテトラフルオロエチレン製のモールドに流し込んだうえで、デンタカラー用キセノンランプXS(クルツァー社製)中に入れて光照射を行い、硬化させて厚さ3mmの硬化物を得、圧縮強度およびブリネル

硬度(光照射面および反射面下3mm)の測定を行った。このとき圧縮強度用の試験片の場合にはモールドの両面から2分間ずつ、ブリネル硬度用の試験片の場合にはモールドの片面から2分間光照射した。

実施例7

実施例9のエステルCと実施例5のUDMAの1:1(重量比)混合物に、光重合開始剤としてカンファーキノン 0.1%とp-ジメチルアミノベンズアルデヒド 0.1%を加えて均一に混合した後、ポリテトラフルオロエチレン製のモールドに流し込んだ。これをデンタカラー用キセノンランプXS(クルツァー社製)中に入れて光照射を行い、硬化させて厚さ3mmの硬化物を得、圧縮強度およびブリネル硬度(光照射面および反射面下3mm)の測定を行った。このとき、圧縮強度用の試験片の場合にはモールドの両面から2分間ずつ、ブリネル硬度用の試験片の場合にはモールドの片面から2分間光照射した。

実施例8

実施例3のエステルCと実施例5のUDMAの1:1(重量比)混合物に、光重合開始剤としてカンファーキノン 0.1%とp-ジメチルアミノベンズアルデヒド 0.1%を加えて均一に混合した後、この混合物1部に対して1.8部のフィラーを加えて均一なペーストとした。このとき混合したフィラーは次に示すような組成である。即ち、培養シリカアエロジルRH-50(日本エアロジル社製)1部に対して、実施例6のTAP1複合フィラー1部を混合したものである。このペーストをポリテトラフルオロエチレン製のモールドに流し込んだうえで、デンタカラー用キセノンランプXS(クルツァー社製)中に入れて光照射を行い、硬化させて厚さ3mmの硬化物を得、圧縮強度およびブリネル硬度(光照射面および反射面下3mm)の測定を行った。このとき圧縮強度用の試験片の場合にはモールドの両面から2分間ずつ、ブリネル硬度用の試験片の場合にはモールドの片面から2分間光照射した。

比較例1

エチレングリコールジメタクリレートと実施例

特開昭64-87608(日)

5のUDMAの1:1(重量比)混合物に、光重合開始剤としてカンファーキノン0.1%とp-ジメチルアミノベンズアルデヒド0.1%を加えて均一に混合した後、ポリテトラフルオロエチレン製のモールドに流し込んだ。これをデンタカラー用キセノンランプXS(クルツァー社製)中に入れて光照射を行い、硬化させて厚さ3mmの硬化物を得、圧縮強度およびブリネル硬度(光照射面および照射面下3mm)の測定を行った。このとき圧縮強度用の試験片の場合にはモールドの両面から2分間ずつ、ブリネル硬度用の試験片の場合にはモールドの片面から2分間光照射した。

比較例2

エチレングリコールジメタクリレートと実施例5のUDMAの1:1(重量比)混合物に、光重合開始剤としてカンファーキノン0.1%とp-ジメチルアミノベンズアルデヒド0.1%を加えて均一に混合した後、この混合物1部に対して1.8部のフィラーを加えて均一なペーストとした。このとき混合したフィラーは次に示すような組成である。即ち塗

被シリカアエロジルRH-50(日本エアロジル社製)1部に対して、実施例6のTMPT複合フィラー1部を混合したものである。このペーストをポリテトラフルオロエチレン製のモールドに流し込んだうえで、デンタカラー用キセノンランプXS(クルツァー社製)中に入れて光照射を行い、硬化させて厚さ3mmの硬化物を得、圧縮強度およびブリネル硬度(光照射面および照射面下3mm)の測定を行った。このとき圧縮強度用の試験片の場合にはモールドの両面から2分間ずつ、ブリネル硬度用の試験片の場合にはモールドの片面から2分間光照射した。

比較例3

トリエチレングリコールジメタクリレートと実施例5のUDMAの1:1(重量比)混合物に、光重合開始剤としてカンファーキノン0.1%とp-ジメチルアミノベンズアルデヒド0.1%を加えて均一に混合した後、ポリテトラフルオロエチレン製のモールドに流し込んだ。これをデンタカラー用キセノンランプXS(クルツァー社製)中に入れて光照射

を行い、硬化させて厚さ3mmの硬化物を得、圧縮強度およびブリネル硬度(光照射面および照射面下3mm)の測定を行った。このとき圧縮強度用の試験片の場合にはモールドの両面から2分間ずつ、ブリネル硬度用の試験片の場合にはモールドの片面から2分間光照射した。

比較例4

トリエチレングリコールジメタクリレートと実施例5のUDMAの1:1(重量比)混合物に光重合開始剤としてカンファーキノン0.1wt%とp-ジメチルアミノベンズアルデヒド0.1wt%を加えて均一に混合した後、この混合物1部に対して1.8部のフィラーを加えて均一なペーストとした。このとき混合したフィラーは次に示すような組成である。即ち被シリカアエロジルRH-50(日本エアロジル社製)1部に対して、実施例6のTMPT複合フィラー1部を混合したものである。このペーストをポリテトラフルオロエチレン製のモールドに流し込んだうえで、デンタカラー用キセノンランプXS(クルツァー社製)中に入れて光照射を行い、硬化

させて厚さ3mmの硬化物を得、圧縮強度およびブリネル硬度(光照射面および照射面下3mm)の測定を行った。このとき圧縮強度用の試験片の場合にはモールドの両面から2分間ずつ、ブリネル硬度用の試験片の場合にはモールドの片面から2分間光照射した。

以上の結果をまとめて表1に示す。

表1

	圧縮強度 ($\times 10^3 \text{kgf/cm}^2$)	ブリネル硬度	
		上部	下部
実施例4	39.2	23.1	
実施例5	43.6	40.7	39.2
実施例6	35.8	21.7	
実施例7	46.9	37.7	35.8
比較例1	33.3	27.2	
比較例2	41.3	36.6	31.7
比較例3	35.6	21.6	
比較例4	38.0	34.2	32.3

表1において、実施例5、6、7、8と比較例

特開昭64-87608(10)

1、2、3、4を比べると、圧縮強度においては、アクリロイルオキシル基とメタクリロイルオキシル基を含有する重合性化合物を用いた場合の方が、メタクリロイルオキシル基のみを含んだ化合物を用いた場合より高い値を示している。ここで特に注目すべきことは、光照射面と原射面下3mmにおけるブリネル硬度の比較である。メタクリロイルオキシル基のみの場合には、光照射面での硬度がアクリロイルオキシル基とメタクリロイルオキシル基を含有する重合性化合物を用いた場合より低く、また光照射面下3mmにおけるブリネル硬度の低下も大きくなっている。これらの結果よりアクリロイルオキシル基とメタクリロイルオキシル基を含有する重合性化合物を用いた場合の方が、メタクリロイルオキシル基のみを含んだ化合物を用いた場合より光硬化性が高いのは明らかであり、光重合開始剤によるラジカル重合の場合におけるアクリロイルオキシル基とメタクリロイルオキシル基を含有する重合性化合物の有用性は明らかである。

〔発明の効果〕

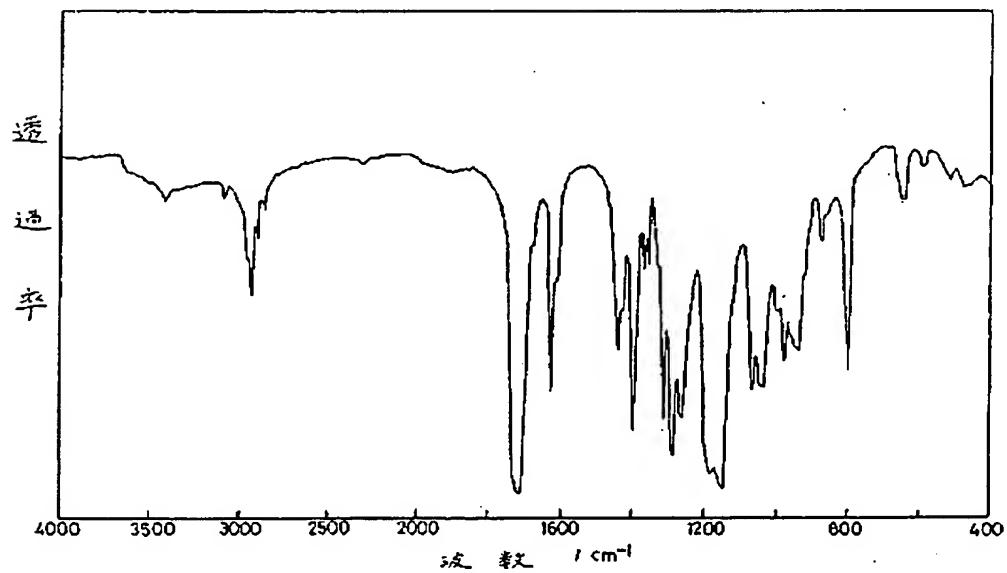
以上の通り本発明によれば、新規かつ有用なアクリロイルオキシル基とメタクリロイルオキシル基を一分子中に有する重合性化合物が得られ、これを含有する硬化剤および歯科用硬化剤は常温における硬化性、特に光硬化性が高く、硬化物の強度、硬度が優れている。

4. 四面の簡単な説明

第1回ないし第4回は実施例1～4のIRチャートを示す図である。

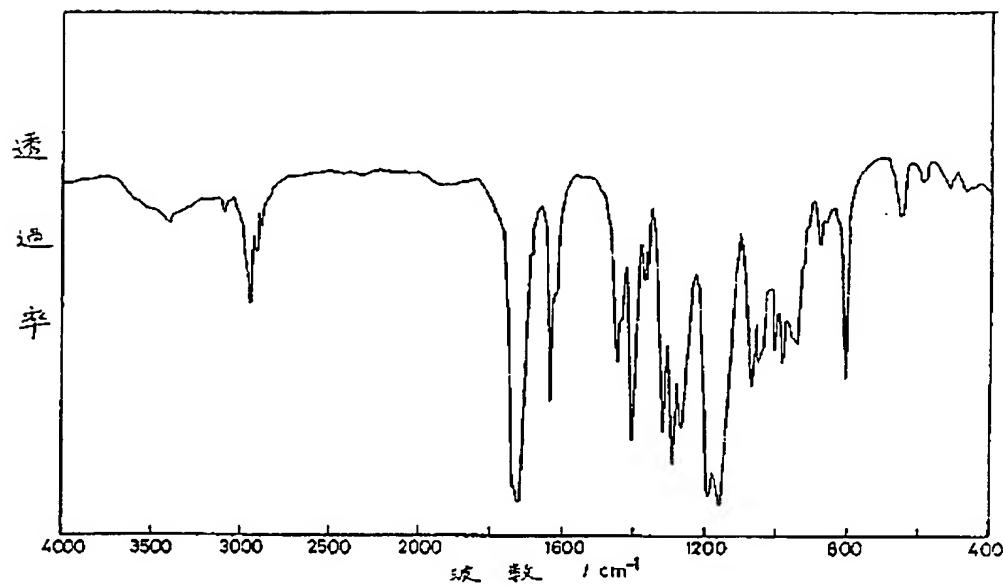
代理人 弁理士 伊原 成

第1図

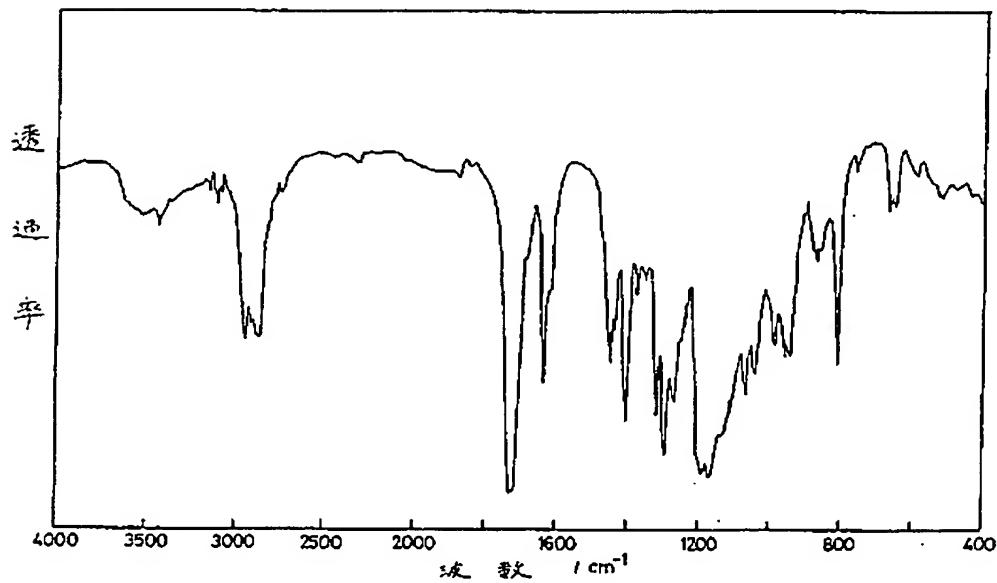


特開昭64-87608 (11)

第 2 図

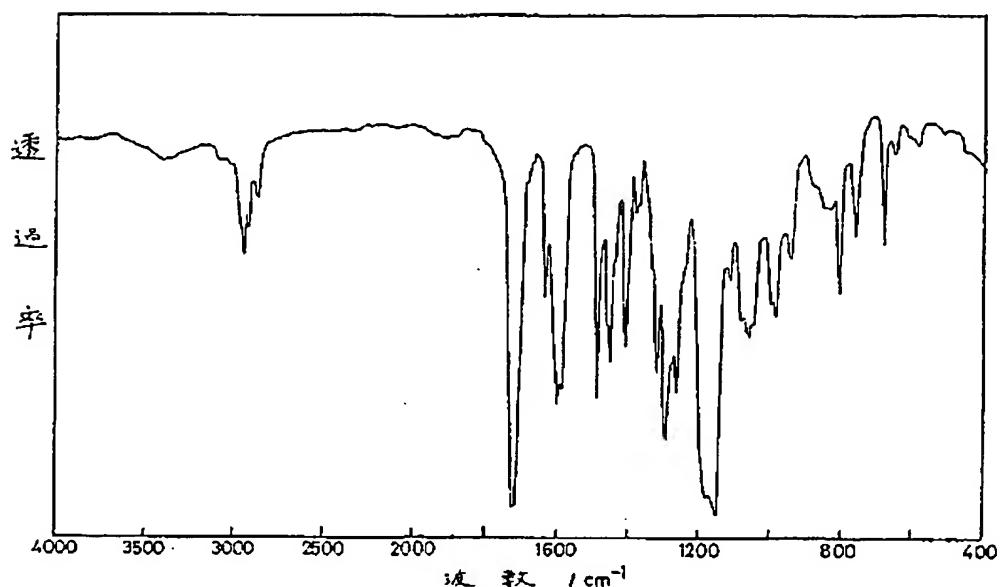


第 3 図



特開昭64-87608 (12)

第4図



手 続 條 正 書

昭和63年8月4日

特許庁長官 吉田文蔵 印



1. 事件の表示

昭和62年特許願 第245372号

2. 発明の名称

アクリロイルオキシル基とメタクリロイルオキシル基
を一分子中に有する重合性化合物および硬化剤

3. 補正をする者

事件との關係 特許出願人

住所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(538) 三井石油化工业株式会社
代表者 竹林省吾

4. 代理人 〒105 電話 436-4700

住所 東京都渋谷区西新宿3丁目16番8号
西新宿中央ビル 503号
氏名 (6783) 弁理士 渡原

5. 補正命令の日付 自発補正

6. 補正の対象 明細書の発明の詳細な説明の部

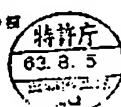
7. 補正の内容

(1) 明細書第11頁および第34頁を別紙の通り訂正する。

(2) 同第17頁第18行「。」の後に「ジ」を挿入する。

(3) 同第29頁第12行「キセノ」の後に「ン」を挿入する。

(4) 同第31頁第8行「照射」を「曝射」に訂正する。



- 70 -

特開昭64-87608 (19)

② 酸ハロゲン化物による合成

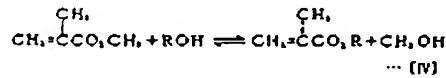
酸ハロゲン化物とアルコールの反応によって次式によりエステルを合成する。



実際にはビリジンやトリエチルアミン、テトラメチルアンモニウム塩などの中性基を反応系に加えておき、生成するハロゲン化水素を反応系から取り除くことによって反応を右に進める。

③ エステル交換反応による合成

メタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルと相当するアルコールを触媒、p-トルエンスルホン酸等の酸もしくはカリウムアルカリシド等の塩基を触媒として、次式によりエステル交換を行う。



大過剰のアルコールを使用するか、生成するメタノールを除去することによって反応は右に進む。

させて厚さ3mmの硬化物を得、圧縮強度およびブリネル硬度（光照射面および裏面下3mm）の測定を行った。このとき圧縮強度用の試験片の場合にはモールドの両面から2分間ずつ、ブリネル硬度用の試験片の場合にはモールドの片面から2分間光照射した。

以上の結果をまとめて表1に示す。

表1

	圧縮強度 ($\times 10^4$ kgf/cm 2)	ブリネル硬度	
		上部	下部
実施例5	39.2	28.1	
実施例6	43.6	40.7	39.2
実施例7	35.8	21.7	
実施例8	46.9	37.7	35.8
比較例1	33.3	27.2	
比較例2	41.3	36.6	31.7
比較例3	35.0	21.6	
比較例4	38.0	34.2	32.3

表1において、実施例5、6、7、8と比較例